

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-264038

(43)公開日 平成8年(1996)10月11日

(51)Int.Cl <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 B 12/00	ZAA		H 01 B 12/00	ZAA
C 08 G 61/00	NLF		C 08 G 61/00	NLF
61/12	NLJ		61/12	NLJ
C 08 L 101/00	L TB		C 08 L 101/00	L TB
H 01 B 13/00	565		H 01 B 13/00	565 E

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 4 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平7-69202	(71)出願人 590003331 吉野 勝美 大阪府岸和田市尾生町166-3
(22)出願日	平成7年(1995)3月28日	(71)出願人 000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
		(72)発明者 吉野 勝美 大阪府岸和田市尾生町166-3
		(72)発明者 アンバー A. ザキードフ ウズベキスタン共和国タシケント市ツラブ ツラ ストリート16-22
		(74)代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)
		最終頁に統く

(54)【発明の名称】 超伝導複合体とその製造方法

(57)【要約】

【目的】超伝導材料に可撓性を付与し、取り扱いを容易とし、加工性、成型性も付与し、更に新たな性能、機能をも持たせる様、導電性高分子を組み合わせた超伝導複合体を提供する。

【構成】〔1〕導電性高分子と複数の種類のドーパントとを含む超伝導複合体。

〔2〕複数の種類のドーパントのそれぞれがそれ自体では超伝導性を示さないドーパントであることを特徴とする〔1〕記載の超伝導複合体。

〔3〕複数の種類のドーパントがフラーレンとアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属であることを特徴とする〔1〕または〔2〕記載の超伝導複合体。

〔4〕フラーレンがドーピングされてなる導電性高分子にアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属をドーピングすることを特徴とする〔3〕記載の超伝導複合体の製造方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】導電性高分子と複数の種類のドーパントとを含む超伝導複合体。

【請求項2】複数の種類のドーパントのそれぞれがそれ自体では超伝導性を示さないドーパントであることを特徴とする請求項1記載の超伝導複合体。

【請求項3】複数の種類のドーパントがフラーレンとアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属であることを特徴とする請求項1または2記載の超伝導複合体。

【請求項4】フラーレンがドーピングされてなる導電性高分子にアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属をドーピングすることを特徴とする請求項3記載の超伝導複合体の製造方法。

【請求項5】アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属をドーピングしたフラーレンを導電性高分子にドーピングすることを特徴とする請求項3記載の超伝導複合体の製造方法。

【請求項6】フラーレンがC<sub>60</sub>又はC<sub>60</sub>誘導体であることを特徴とする請求項3記載の超伝導複合体。

【請求項7】フラーレンがC<sub>60</sub>又はC<sub>60</sub>誘導体であることを特徴とする請求項4または5記載の超伝導複合体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は導体、電気機器、エレクトロニクス素子、センサー等に有用な超伝導複合体に関する。

## 【0002】

【従来の技術】現在、画期的な性能、機能を有する導体及び様々な電気機器、エレクトロニクス素子用として超伝導材料の利用が進められつつあるが、主としてNbT<sub>i</sub>、Nb<sub>3</sub>Geを始めとする無機金属系超伝導体及び遷移金属酸化物を始めとするセラミック超伝導体等が利用されようとしている。これら無機系材料からなる超伝導体は転移温度が比較的低いという問題以外に可撓性に劣るという課題が残っている。また、近年有機系超伝導体として電荷移動鉛体型物質及びC<sub>60</sub>等のフラーレンの蒸着膜や結晶等の超伝導体が見出されて注目されている。特に、C<sub>60</sub>にアルカリ金属、アルカリ土類金属をドーピングした超伝導体は有機系超伝導体の中では比較的高い超伝導転移温度を有しているが、やはり、可撓性に劣り、取り扱いが容易でないという課題を残している。従って、実用材料としては、まだ利用できるとは云い難い。以上述べた様に、特にC<sub>60</sub>にアルカリ金属、アルカリ土類金属をドーピングした超伝導体等は蒸着膜又は単結晶として用いられるので、脆く、可撓性もなく、非常に取り扱いにくい。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、超伝導材料に可撓性を付与し、取り扱いを容易とし、加工性、成型

10

性も付与し、更に新たな性能、機能をも持たせた超伝導複合体を提供するものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記の課題を解決するため、導電性高分子と呼ばれる共役系の発達した高分子と複数の種類のドーパントとを複合化することにより、以下の検討や考察を通じて、導電性高分子と複数のドーパントとを含む超伝導複合体であり、しかも可撓性、機械的強度、加工性及び成型性に優れた超伝導複合体を見出すに至った。

## 【0005】すなわち本発明は次に記す発明である。

〔1〕導電性高分子と複数の種類のドーパントとを含む超伝導複合体。

〔2〕複数の種類のドーパントのそれぞれがそれ自体では超伝導性を示さないドーパントであることを特徴とする〔1〕記載の超伝導複合体。

〔3〕複数の種類のドーパントがフラーレンとアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属であることを特徴とする〔1〕または〔2〕記載の超伝導複合体。

〔4〕フラーレンがドーピングされてなる導電性高分子にアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属をドーピングすることを特徴とする〔3〕記載の超伝導複合体の製造方法。

〔5〕アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属をドーピングしたフラーレンを導電性高分子にドーピングすることを特徴とする〔3〕記載の超伝導複合体の製造方法。

〔6〕フラーレンがC<sub>60</sub>又はC<sub>60</sub>誘導体であることを特徴とする〔3〕記載の超伝導複合体。

〔7〕フラーレンがC<sub>60</sub>又はC<sub>60</sub>誘導体であることを特徴とする〔4〕または〔5〕記載の超伝導複合体の製造方法。

20

【0006】以下、本発明の導電性高分子と複数のドーパントとを主要構成成分とする超伝導複合体について詳細に説明する。本発明の超伝導複合体においては、導電性高分子が該超伝導複合体の主要な構成成分となるため、可撓性、機械的強度、加工性、成型性を該超伝導複合体に付与することが可能となり、また、この導電性高分子が不安定なドーパントであっても、それを保護する役目を果たし、更に、複数のドーパントを複合化することで、単一のドーパントでは超伝導体とならない場合であっても導電性高分子とドーパント間、さらには異なるドーパント間の電子的相互作用の結果、超伝導性を発現するに至る。しかも、このような相互作用が母体の導電性高分子中で生ずることから、例えドーパント間の相互作用で生ずる超伝導性が耐環境性という面から不安定な系であっても、安定に複合体が形成されることになる。

40

さらに、このドーパントは必ずしも分子又は原子単独でドーピングされる必要はなく、クラスターを形成してもよい。その結果、クラスター間又はドーパント分子間、

ドーパント分子ードーパント原子間の相互作用に導電性高分子の電子状態が関与することによって、新規な超伝導特性を付与することが可能となる。

【0007】本発明に用いられる導電性高分子は、共役系の発達した主鎖を有する高分子であり、多量に存在するπ電子が高い導電性を与えるものである。一般的には0.5~3.5電子ボルト(eV)程度の禁止帯幅を有し、絶縁体又は半導体的性質を示すが、ドーピングによって絶縁体-金属転移を生じ、高ドーピング状態では金属的性質を示すものが好適に利用できる。このような導電性の変化は導電性高分子とドーピングされたドーパントの間に特徴的な電子的相互作用が生じるためである。ここで、導電性高分子と電子的な相互作用を示す分子や原子をドーパントと称する。即ち、導電性高分子は様々なドーパントがドーピングできるというところに最も大きな特色の一つがある。

【0008】本発明に用いることのできる導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリ-p-フェニレンビニレンを始めとする共役系の発達した主鎖構造を有する多くの種類の高分子及びそれらの誘導体があるが、本発明は何ら特定の構造の導電性高分子に限定されるものではない。導電性高分子の例としては多くの成書に示されている〔例えば吉野勝美編著「導電性高分子の基礎と応用」(株)アイビーシー、1988〕。

【0009】これら導電性高分子の中で、成型性や加工性の観点から、可溶性中間体を経て得られるものやそれ自体が可溶性であるものが好ましい。具体的な例として、可溶性中間体を経て得られるものでは、ポリアセチレン、ポリ-p-フェニレン、ポリ-p-フェニレンビニレン及びそれらの誘導体が例示される。また、それ自体が可溶性であるものではポリ-p-フェニレン、ポリチオフェン、ポリピロールやポリ-p-フェニレンビニレンに少なくとも一つの置換基が置換したものが例示される。置換基としては炭素数1から22までのアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アルキルアリール基、またはアルコキシアリール基が例示され、好ましくは炭素数4以上22以下の基が例示される。置換基の置換位置としては芳香環や複素環を構成する炭素原子であり主鎖の結合位置にない炭素原子上、また、ポリピロールでは複素環を構成する窒素原子上、又はポリ-p-フェニレンビニレンではビニレン基の炭素原子上である。置換基の数については導電性高分子の溶解性が良好ならば特に制限はないが、通常、少なくとも一つあればよい。

【0010】また、ドーパントとしてもドーピングの結果、導電性高分子と複数の種類のドーパントを含む複合体が超伝導性を示しさえすれば、何ら特定の分子、原子等に限定されるものではない。例えば、本発明に有効なドーパントとして、(1) フラーレンと(2) アルカリ

金属及び/又はアルカリ土類金属が例示される。まず、フラーレンについて説明すれば、フラーレンは炭素原子のみからなる分子であり、C<sub>60</sub>では60個の炭素がサッカーボール状に結合している(例えば谷垣勝己ら著「フラーレン」、産業図書、平成4年)。本発明に用いられるフラーレンは、Nature 347巻、354ページ(1990年)に開示された方法などで得られる。例えば、黒鉛電極を用い、1~100mMgのヘリウム雰囲気でアーク放電し、得られた煤から溶媒抽出し、カラム分離精製することにより得られる。フラーレンのうちで、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>又はその誘導体が好ましく、C<sub>60</sub>又はその誘導体が特に好ましい。

【0011】このC<sub>60</sub>等のフラーレンはそれ単独では超伝導性を示さないが、K、Rb等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属のドーピングにより超伝導性を示すことが知られている。しかし、アルカリ金属やアルカリ土類金属単独での超伝導性は知られていない。また、アルカリ金属やアルカリ土類金属は導電性高分子のドーパントとして作用することが知られている。一方、従来ドーパントに対するホストと考えられていたC<sub>60</sub>が逆に導電性高分子に対するドーパントとして利用できることが見出された〔例えば、吉野勝美、炭素160巻(1993)、290頁〕。

【0012】本発明でフラーレンと組み合わせて用いるドーパントとしては、アルカリ金属、アルカリ土類金属が例示される。これらの金属は単独でもよいが、複数の金属を組み合わせて用いてもよい。

【0013】本発明の導電性高分子と複数の種類のドーパントとを含む超伝導複合体で用いるドーパントの量としては、超伝導の転移温度や臨界電流密度等により変化するが、一般的には、ドーパント総量は複合体の80モル%以下1モル%以上であり、好ましくは、50モル%以下2モル%以上である。ドーパント間での量は超伝導の発現性で適宜決めればよい。

【0014】導電性高分子にフラーレンをドーピングし、更にそれにアルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属をドーピングすることにより超伝導性が発現する。その場合、アルカリ金属やアルカリ土類金属等はフラーレンにドーピングされているだけでなく、導電性高分子にもドーピングされ、フラーレン及びアルカリ金属やアルカリ土類金属等のドーピング量によっては超伝導クラスターがジョゼフソン結合した特性を有する特徴的な超伝導複合体が得られる。

【0015】ドーパントの一つがフラーレンの場合の導電性高分子と複数の種類のドーパントの超伝導複合体の製造方法としては、導電性高分子にフラーレンをドーピングしたものの、アルカリ金属及び/又はアルカリ土類金属をドーピングする方法や、フラーレンにアルカリ金属又はアルカリ土類金属をドーピングしたのち、導電性高分子にドーピングする方法が挙げられる。

5

【0016】ドーピング方法としては、公知の方法で得ることができるが、化学ドーピング、電解ドーピング、光ドーピング、イオンインプランテーション等の手法が開示される。さらに、可溶性中間体法で得られる導電性高分子や可溶性導電性高分子の場合には、溶液中で導電性高分子とドーパントとを混合することで、又は可溶性中間体では中間体とドーパントを混合し、さらに導電性高分子に変換することで、導電性高分子-ドーパント複合体を作成することもできる。

## 【0017】

【実施例】以下、実施例をもって本発明の詳細な例を示すが、本発明はこれら本実施例に限定されるものではない。

## 実施例1

特開平1-79217号公報の実施例6で、2,5-ジヘプチル-p-キシリレンジプロミドの代わりに2,5-ジヘプチルオキシ-p-キシリレンジプロミドを用いて、導電性高分子の一つであるポリ(2,5-ジヘプチルオキシ-p-フェニレンビニレン)（以下、HO-PPVと記すことがある。）を合成した。フラーレンの一つとして、C<sub>60</sub>はグラファイト電極を用いてアーク放電法により作製したものを用いた〔サイエンスラボラトリー（株）から購入〕。

【0018】10ccのトルエンに330mgのHO-PPVを溶かした溶液と20ccのトルエンに3.6mgのC<sub>60</sub>を溶かした溶液とを混合した後、キャスティングし、HO-PPVにC<sub>60</sub>を5モル%ドーピングしたフレキシブルなフィルムを作製した。比較のためにC<sub>60</sub>をドーピングしていないHO-PPVフィルムも作製した。このフィルムに2ゾーン温度法によりカリウム（K）をドーピングした。即ち、バイレックス管中にフ

6

ィルムとカリウム金属を真空封入し、フィルムを240°C、カリウムを220°Cに保ち、48時間保持し、フィルムへのカリウムドーピングを行なった。得られた二重ドーピングフィルムのLFS（低周波マイクロ波吸収）及びSQUIDの測定を行なった。

【0019】その結果、17Kで超伝導転移が生ずることを見出した。なお、C<sub>60</sub>をあらかじめドーピングしていないフィルムにカリウムドーピングしても超伝導性は発現しなかった。

## 【0020】実施例2

3-ヘキシルチオフェンを塩化第二鉄を用いて重合した導電性高分子であるポリ(3-ヘキシルチオフェン)を166mg取り、10ccのトルエンに溶かした。また、C<sub>60</sub> 3.6mgを20ccのトルエンに溶かし、これらの溶液を混合し、5モル%ドーピングしたフレキシブルな複合フィルムを作製した。実施例1と同様に真空中でポリ(3-ヘキシルチオフェン)-C<sub>60</sub>複合フィルムを130°C、カリウムを120°Cに保ってドーピングした。フィルムのLFS及びSQUIDによる測定を行ない超伝導転移温度が16Kであることを確認した。

## 【0021】

【発明の効果】本発明の導電性高分子と複数の種類のドーパントを含む超伝導複合体は導電性高分子が有する可撓性、成型性、加工性と同様の特性を有している。また、導電性高分子により、環境に対して安定化された超伝導性を示す。このように、本発明の超伝導複合体は可撓性、成型性、加工性に優れ、容易に作成でき、しかも安定であるので、高性能、高機能な導体、電気機器、エレクトロニクス素子、センサー等に好ましく使用できる。

30 る。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

// C01B 31/02

識別記号

101

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C01B 31/02

101Z

(72)発明者 大西 敏博

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式  
会社内

L1 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2002 ACS  
AN 126:41393 CA

TI Superconductor composite comprising electrically conducting polymer and its manufacture

IN Yoshino, Katsumi; Anbaa, Ei Zakiidofu; Oonishi, Toshihiro  
PA Yoshino, Katsumi, Japan; Sumitomo Chemical Co

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 4 pp.

PI JP 08264038 A2 19961011 JP 1995-69202 19950328

AB The composite contains an elec. conducting polymer and plural dopants. The composite is manufd. by doping a fullerene-doped elec. conducting polymer with an alkali metal and/or an alk. earth metal. The composite is manufd. by doping an elec. conducting polymer with an alkali metal- and/or alk. earth metal-doped fullerene. The composite showed stable superconductor characteristics and good flexibility.

IT 7440-09-7, Potassium, uses 99685-96-8, Fullerene (C60)

RL: MOA (Modifier or additive use); TEM (Technical or engineered material use); USES (Uses)

(dopant; superconductor composite comprising doped elec. conducting polymer and its manuf.)

IT 104934-50-1, Poly(3-hexylthiophene) 122991-39-3, Poly(2,5-diheptyloxy-p-phenylenevinylene)

RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process); USES (Uses)

(superconductor composite comprising doped elec. conducting polymer and its manuf.)

L2: Entry 1 of 1

File: JPAB

Oct 11, 1996

PUB-NO: JP408264038A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08264038 A

TITLE: SUPERCONDUCTING COMPLEX AND MANUFACTURE THEREOF

PUBN-DATE: October 11, 1996

INVENTOR- INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YOSHINO, KATSUMI

ANBAA, EE ZAKIIDOFU

ONISHI, TOSHIHIRO

INT-CL (IPC): H01 B 12/00; C08 G 61/00; C08 G 61/12; C08 L 101/00; H01 B 13/00; C01 B 31/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a superconducting material having flexibility, workability, moldability, and a new function by forming it with a conductive polymer and multiple dopants including fullerene and an alkaline metal or an alkaline earth metal which have no superconductivity by themselves.

CONSTITUTION: Conductive polymer is doped with fullerene, then it is doped with alkaline metal and/or alkaline earth metal to have superconductivity. The alkaline metal or the alkaline earth metal is doped not only to fullerene but also to the conducting polymer, and a peculiar superconductor complex having the Josephson junction characteristic of a superconducting cluster is obtained according to the doping quantities of fullerene and the alkaline metal or alkaline earth metal. For manufacturing it, the alkaline metal and/or alkaline earth metal is doped to the conducting polymer doped with fullerene, or the alkaline metal or alkaline earth metal is doped to fullerene, then fullerene is doped to the conductive polymer.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO